



Patent  
Attorney's Docket No. 030681-346

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
Young-sin Park et al.	)	Group Art Unit: 1746
Application No.: 10/041,621	)	Examiner: JONATHAN CREPEAU
Filed: January 10, 2002	)	Confirmation No.: 5259
For: ANODE THIN FILM FOR LITHIUM	)	
SECONDARY BATTERY AND	)	
PREPARATION METHOD	)	
THEREOF	)	

**SUBMISSION OF CERTIFIED ENGLISH TRANSLATION OF PRIORITY  
DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith please find the following documents:

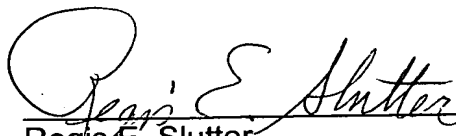
- (i) a Certification of Translation;
- (ii) an English translation of Korean Patent Application No. 10-2001-0052111  
(i.e., 01-52111); and
- (iii) a copy of the Korean priority application No. 10,2001-0052111.

Respectfully submitted,

**BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.**

Date: August 20, 2004

By:

  
Regis E. Slutter  
Registration No. 26,999

Attorney's Docket No. 030681-346  
Application No. 10/041,621  
Page 2


P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620



**CERTIFICATION OF TRANSLATION**

I, *Kim Min Ah*, an employee of Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS of The Cheonghwa Bldg., 1571-18 Seocho-dong, Seocho-gu, Seoul, Republic of Korea, hereby declare under penalty of perjury that I understand the Korean language and the English language; that I am fully capable of translating from Korean to English and vice versa; and that, to the best of my knowledge and belief, the statements in the English language in the attached translation of the priority document (Korean Patent Application No. 01-52111), consisting of <sup>21</sup> pages, have the same meanings as the statements in the Korean language in the original document, a copy of which I have examined.

Signed this 18th day of Aug, 2004

  
\_\_\_\_\_

## ABSTRACT

[Abstract of the Disclosure]

An anode thin film for a lithium secondary battery having a current collector and  
5 an anode active material layer formed thereon, wherein the anode active material layer  
contains an intermetallic compound of tin (Sn) and nickel (Ni). In particular, the  
intermetallic compound is  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . The anode thin film can considerably improve cycle  
characteristics by suppressing a volumetric expansion and contraction of tin generated  
during the charging/discharging process. Therefore, use of the anode thin film can  
10 greatly improve the chemical and mechanical stability of the interface between an  
electrode and an electrolyte, thereby preparing a lithium secondary battery having  
improved life characteristics.

[Representative Drawing]

15 FIG. 6

## SPECIFICATION

[Title of the Invention]

5 ANODE THIN FILM FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND  
PREPARATION METHOD THEREOF

[Brief Description of the Drawings]

FIG. 1 is a charging/discharging cycle voltage curve of a conventional lithium-tin  
10 alloy;

FIG. 2 is a graph showing the cycle characteristic of the conventional anode of a  
lithium-tin alloy film;

FIG. 3 is a cross-sectional view of a lithium thin film battery employing an anode  
thin film according to the present invention;

15 FIG. 4 represents an X-ray diffraction analysis of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  prepared by Example 1  
of the present invention;

FIG. 5 represents charging/discharging cycle characteristics of a lithium  
secondary battery employing  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  prepared by Example 1 of the present invention;

FIG. 6 represents an X-ray diffraction analysis of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  at (a) initial state, (b)  
20 0.25 V charging state, (c) 0.05 V charging state, (d) 1.2 V discharging state, and (e)  
after 100 cycles, in the lithium secondary battery employing  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  prepared by  
Example 1 of the present invention;

FIG. 7 represents an X-ray diffraction analysis of a  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  anode thin film  
prepared by Example 2 of the present invention;

25 FIG. 8 represents charging/discharging cycle characteristics of a lithium  
secondary battery employing the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  anode thin film prepared by Example 2 of the  
present invention;

FIG. 9 represents an X-ray diffraction analysis of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  anode thin film  
prepared by Example 2 of the present invention; and

30 FIG. 10 represents charging/discharging cycle characteristics of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$   
anode thin film prepared by Example 2 of the present invention.

< Explanation of Reference numerals designating the Major Elements of the Drawings >

10: substrate holder	20: current collector
30: anode	40: electrolyte
50: cathode	60: protective film

[Detailed Description of the Invention]

[Object of the Invention]

[Technical Field of the Invention and Related Art prior to the Invention]

The present invention relates to an anode thin film for lithium secondary battery and a preparation method thereof, and more particularly, to an anode thin film for a lithium secondary battery having a reduced initial irreversible capacity by using an intermetallic compound of tin (Sn) and nickel (Ni) as a material of forming an anode active material layer formed on a current collector, and having improved charging/discharging cycle characteristics by solving the problem of aggregation of tin due to intercalation/deintercalation of lithium.

It is known that metallic lithium in an organic electrolyte is thermodynamically unstable and is coated with a thin surface layer called a solid electrolyte interface (SEI). The unstable property of the metallic lithium used as an anode-forming material may result in dendrite growth during repeated cycles of charging and discharging, leading to deterioration in stability of battery.

A lithium ion battery can secure its stability and can maintain high capacitance characteristics by employing graphite as an anode-forming material. A graphite anode reversibly enables storage and separation of lithium through intercalation of lithium ions. Since the inserted lithium ions are not in the form of metal, factors that may adversely affect the stability of a battery, for example, growth of dendrite, can be prevented.

However, graphite anodes have only approximately 10% of an energy density of metallic lithium anodes. Various anode materials including disordered carbon, nitrides

or oxides, which exhibit improved capacity compared to graphite, have been proposed for overcoming the problem of small energy density.

Various studies Oxide-based anodes exemplified by tin oxides were proposed for the first time by Fuji Photo Film Co., Ltd., in U.S. Patent No. 5,618,640 by Y. Idota et al, and in a paper by Idota et al. entitled "Tin-Based Amorphous Oxide: A High Capacity Lithium-Ion Storage Material", Science, 276 (1997) 1395-1397, and have approximately twice a charge/discharge capacity of graphite-based anodes and are excellent in potential characteristics compared with existing substitutes.

Oxide-based anodes consist of oxides of metal that can form lithium alloys, such as tin oxide ( $\text{SnO}$  or  $\text{SnO}_2$ ), lead oxide ( $\text{PbO}$ ) or silicon oxide ( $\text{SiO}$ ). These oxide-based anode-forming materials serve as precursors of anode active materials. Thus, as lithium ions are diffused across the lattice of metal, oxygen ion and metal ion are separated from each other. Also, as intercalated lithium ions react with oxygen ions, separation occurs in the lattice of metal. Active materials capable of charging/discharging are substantially metals separated in the above-described manner, rather than metal oxides.

It is also known that lithium can be stored/removed by an alloying reaction between tin and lithium.

The oxide-based anodes consisting of oxides, e.g., tin oxide, have good cycle characteristics, compared with lithium alloys, in the following reasons.

First, as lithium ions are diffused across the lattice of metal, a metal that can form lithium alloys, e.g., tin, is separated. However, the separated metal is very small in size, the mechanical loss of an active material, due to a change in volume, can be minimized.

Second, since, during initial stage of lithium storage, lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), which is a product based on the reaction between the lithium produced simultaneously with separated metal during initial storage of lithium, and the oxygen ions, is evenly dispersed, damage of the active material due to a change in volume can be suppressed.

However, the oxide-based anode exhibits a relatively high initial irreversible capacity due to formation of lithium oxide, which is necessarily generated during the first charging/discharging cycle. Accordingly, an excess amount of a cathode active material is required, which is impediment to practical use.

5 In order to reduce the initial irreversible capacity while maintaining high capacity and good cycle characteristics of an oxide-based anode, there have been proposed methods in which an intermetallic compound or nano-sized metal powder is employed. The methods in which an intermetallic compound is employed are disclosed in U.S. Patent No. 6,203,944 by Robert L. Turner et al, entitled "Electrode for a lithium battery,"  
10 papers entitled "Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries," by Mao et al., J. Electrochem. Soc., 146 (2) (1999) 405-413, "The Reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying," by Beaulieu et al, J. Electrochem. Soc., 147 (9) (2000) 3237-3241, and " $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $0 < x < 13$ ): An Intermetallic Insertion Electrode for Rechargeable Lithium Batteries," by Kepler et al.,  
15 Electrochem. Solid-State Lett., 2 (7) (1999) 307-309. The methods in which nano-sized metal powder is employed are disclosed in papers entitled "Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb powders as Lithium Storage Materials for Lithium Ion Batteries," by Yang et al., Electrochem. Solid-State Lett., 2 (4) (1999) 161-163, and "Ultrafine Sn and  $\text{SnSb}_{0.14}$  Powders for Lithium Storage Materials in  
20 Lithium-Ion Batteries," by Yang et al., J. Electrochem. Soc., 146 (11) (1999) 4009-4013.

The former methods will now be described in more detail. A tin-based intermetallic compound, for example,  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  or  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , consists of an intermetallic compound of a metal which does not form a lithium alloy and a metal which is reactive with lithium. Also, since the tin-based intermetallic compound does not undergo  
25 irreversible reaction, e.g., formation of lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) due to diffusion of lithium ions into the lattice of metal, unlike tin oxide, initial irreversible capacity can be reduced.

However, the tin-based intermetallic compound causes aggregation of tin due to repeated intercalation/deintercalation of lithium ions, which aggravates the mechanical



damage of an active material depending on a change in volume, like metallic tin, resulting in considerable deterioration of cycle characteristics.

To solve the above-described problems, an attempt to use a composite material of an active-phase material enabling intercalation/deintercalation of lithium and an inactive-phase material non-reactive with lithium, prepared by a mechanical alloying method, as an anode forming material, has been made.

Detailed examples of the composite material include a composite material consisting of  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  as an active-phase material and  $\text{SnFe}_3\text{C}$  as an inactive-phase material. While such a composite material has a fine structure, improved cycle characteristics due to addition of inactive-phase material, and an increased energy density per volume, its energy density per weight is very small, i.e., less than 200 mAh/g.

As shown in FIG. 1, a lithium-tin alloy ( $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ) has a relatively low operating voltage with respect to a lithium electrode, i.e., 0.7 V or less, and has an energy density per unit weight of approximately 790 mAh/g, which is higher than that of a lithium-graphite compound ( $\text{LiC}_6$ ) having an energy density of 342 mAh/g.

In the lithium-tin alloy enabling intercalation/deintercalation of lithium, aggregation of tin, which is due to intercalation/deintercalation of lithium, and a severe change in volume, cause cracks on the surface of and within tin, which leads to electrical disconnection with a current collector, thereby deteriorating cycle characteristics, which is confirmed in FIG. 2.

Referring to FIG. 2, when an anode of lithium-tin alloy film is charged/discharged with a constant current of  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  up to 0 to 1.2 V, the initial charge capacity thereof began to sharply decrease after repetition of 5 cycles until it vanishes after repetition of 20 cycles, that is, the cycle life is deteriorated.

#### [Technical Goal of the Invention]

To solve the above-described problems, it is an object of the present invention to provide an anode thin film for a lithium secondary battery and a method of

manufacturing the same, which can solve the problem of aggregation of tin due to intercalation/deintercalation of lithium.

It is another object of the present invention to provide a lithium secondary battery having improved charging/discharging characteristics by employing the anode thin film.

5

#### [Structure and Operation of the Invention]

To accomplish the above objects, an anode thin film for a lithium secondary battery according to an embodiment of the present invention includes a current collector and an anode active material layer formed thereon, wherein the anode active material  
10 layer contains an intermetallic compound of tin (Sn) and nickel (Ni). In particular, the intermetallic compound is preferably  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ .

According to another aspect of the present invention, a method of preparing an anode thin film for a lithium secondary battery includes mosaic-sputtering tin (Sn) and metallic nickel (Ni), co-sputtering tin (Sn) and metallic nickel (Ni) and sputtering single  
15 target or target containing tin (Sn) and metallic nickel (Ni).

According to another aspect of the present invention, a method of preparing an anode thin film for a lithium secondary battery includes the steps of forming an intermetallic compound evaporation source of tin (Sn) and metallic nickel (Ni) by a mechanical alloying method and depositing the intermetallic compound evaporation  
20 source by at least selected from the group consisting of e-beam evaporation and ion beam assisted deposition (IBAD).

According to yet another aspect of the present invention, a lithium secondary battery employs the anode thin film. The lithium secondary battery is preferably a lithium thin film battery.

25 A lithium-tin alloy has a relatively low operating voltage with respect to a lithium electrode, i.e., 0~0.7 V or less, and has an energy density per unit weight of approximately 790 mAh/g, which is higher than that of a lithium-graphite compound ( $\text{LiC}_6$ ) having an energy density of 342 mAh/g. However, in the lithium-tin alloy enabling intercalation/deintercalation of lithium, aggregation of tin, which is due to

intercalation/deintercalation of lithium, and a severe change in volume, cause cracks on the surface of and within tin, which leads to electrical disconnection with a current collector, thereby deteriorating cycle characteristics.

The present invention is directed to improvement in cycle characteristics by employing an intermetallic compound of tin (Sn) and nickel (Ni) in order to solve an inherent problem of tin, that is, in order to suppress a stress due to volumetric expansion of tin, thereby improving the structural stability to improve cycle characteristics.

Unlike the conventional lithium-tin alloy, the intermetallic compound of tin (Sn) and a nickel (Ni) metal, that is,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , the tin (Sn) being an active material of reaction with lithium (Li) and the nickel (Ni) metal not reacting with Li, does not undergo a reaction of forming a compound with Li ions diffused into a grid with oxygen ions contained in oxide, thereby almost removing the initial irreversible capacity.

Methods of forming the tin-nickel alloy film are not specifically restricted but the following methods are used in the present invention by way of examples.

First, tin and nickel are simultaneously deposited by a co-sputtering method.

According to this method, a tin target and a nickel target are separately prepared and co-sputtered for deposition. In such a manner, a single intermetallic compound layer of tin-nickel is formed by the co-sputtering method. The contents of tin and metallic nickel within the single layer can be adjusted by controlling the power of energy sources applied to the tin target and nickel target to be in a predetermined range.

Second, tin and metallic nickel are mosaic-sputtered. According to this method, a tin target and a metallic nickel target are symmetrically arranged to be sputtered. Here, the composition of tin and nickel can be adjusted by controlling the number of nickel targets.

Third, a tin-nickel alloy target is first prepared and then sputtered. Here, the composition of the intermetallic compound thin film of tin and nickel can be adjusted by differing the mixture ratio of tin and metallic nickel in the tin-nickel alloy target.

Fourth, e-beam evaporation and/or ion beam assisted deposition (IBAD) may be used.

Tin and metallic nickel powder are first alloyed by a mechanical alloying method to prepare a corresponding evaporation source of a tin-nickel intermetallic compound.

5        Thereafter, the evaporation source is deposited by the e-beam evaporation and/or ion beam assisted deposition (IBAD) to prepare a tin-nickel intermetallic compound thin film. Here, accelerated Ar ions are applied to the evaporation source to increase the mobility of metal ions or to change the surface state of the tin-metal film. Also, the composition of the intermetallic compound film of tin-metal can be changed by  
10        adjusting the flux of e-beam electrons, and the crystallinity and fine structure of the intermetallic compound film can be adjusted by changing the flux and accelerated voltage of Ar ions.

$\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  is preferably used as the intermetallic compound of tin and metal in view of structural stability. Unlike conventional lithium-tin alloy, the intermetallic compound  
15        of tin and nickel, i.e.,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , the tin being an active material of reaction with lithium, and the nickel not reacting with lithium, does not undergo a reaction of forming a compound reacting with lithium ions diffused into the lattice of metal with oxygen ions so that the initial irreversible capacity is almost removed.

The method of preparing a thin film using the tin-nickel intermetallic compound  
20         $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  will now be described.

First, a  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  evaporation source is prepared by mechanically alloying tin and nickel, which will now be explained in more detail.

Tin and nickel are mixed in a predetermined molar ratio, pulverized into particles having a predetermined diameter and then heat treated, thereby obtaining the  
25         $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  evaporation source. Here, the temperature of heat treatment is closely related to  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  crystallinity, and is preferably in the range of 300 to 550°C. If the heat treatment temperature is less than 300°C, the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  crystallinity is so weak as not to maintain a  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  crystal structure during charging/discharging cycles, leading to deterioration of cycle characteristics. If the heat treatment temperature is greater than

550°C, grains increase in size during heat treatment, so that grain boundary fraction which act as a host of lithium intercalation/deintercalation is reduced to thus exhibit a decrease in capacity of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ .

Thereafter, the evaporation source is subjected to e-beam evaporation and/or ion-beam assisted deposition (IBAD) to prepare a tin-nickel intermetallic compound ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ) film.

FIG. 3 is a cross-sectional view of a lithium thin film battery employing an anode thin film according to a preferred embodiment of the present invention. Referring to FIG. 3, a thin film battery is basically constructed such that a current collector 20 made of platinum is arranged on a substrate 10, a cathode 50, an electrolyte 40 and an anode 30, each being in the form of a film, are sequentially stacked on the current collector 20. A protective film 60 for protecting the thin film battery by shielding the same from outside, is deposited on the anode 30.

In the thin film battery having the aforementioned configuration, the cathode 50 contains lithium composite oxide such as lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ), lithium manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) or lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ). The electrolyte 40 consists of Lipon, which is a lithium ion conductive material. The protective film 60 is made of parylene. Here, Lipon represents lithium phosphorus oxynitride.

The present invention will now be described in more detail through the following examples, but not limited thereto.

Preferred embodiments of the present invention will now be described with reference to the attached drawings.

#### Embodiment 1

Tin (Sn) and nickel (Ni) powder were mixed in a molar ratio of 4:3 to prepare a tin-nickel intermetallic compound ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ) by the following mechanical alloying method.

That is to say, after tin (Sn) and nickel (Ni) powders were weighed in a molar ratio of 4:3, tin (Sn) and nickel (Ni) were mixed sufficiently using an agate mortar and ball-milled at approximately 750 rpm using an oscillation-type ball mill for approximately 10 hours. After ball-milling, the resultant was thermally treated at 350°C and 500°C for

approximately 1 hour to prepare a tin-nickel intermetallic compound ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ). The X-ray diffraction analysis result of the prepared tin-nickel intermetallic compound ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ) is shown in FIG. 4. Referring to FIG. 4A, it was confirmed that only  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  was prepared by a mechanical alloying method without tin and nickel as starting materials when a mixture of tin and nickel powder were mechanically milled for approximately 10 hours. As shown in FIGS. 4B and 4C, the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  crystallinity increased as the heat treatment temperature increased to  $350^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$ .

In order to evaluate electrochemical properties of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  compounds prepared by the above-described procedure, a lithium secondary battery was fabricated using metallic lithiums as a counter electrode and a reference electrode and using 1 M  $\text{LiPF}_6$  dissolved in a mixed solvent of ethylene carbonate (EC) and diethylcarbonate (DEC) as an electrolyte solution. The cycle characteristics of the prepared lithium secondary battery were evaluated, and the result thereof is shown in FIG. 5. Here, the cycle characteristics were evaluated by performing charging and discharging at a constant current density of  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  within the range of measured potential of 0 to 1.2 V.

Referring to FIG. 5, as the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  crystallinity became better, the charging/discharging capacity was reduced, leading to remarkable improvement of cycle characteristics. Also, the charging/discharging capacity of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder was proportionate to a volume fraction of the grain boundary of the powder depending on thermal treatment performed after milling.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  having good crystallinity did not exhibit a decrease in capacity even during lithium intercalation/deintercalation, from which lithium is presumably intercalated/deintercalated into/from the grain boundary of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . Here, grains of lithium and  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  act as hosts of lithium intercalation/deintercalation, which suppress volume swelling, thereby maintaining good cycle characteristics.

FIG. 6 represents an X-ray diffraction analysis based on charging/discharging steps applied to  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder prepared by milling tin and nickel powder for approximately 10 hours and thermally treating the same at  $500^\circ\text{C}$  for approximately 1

hour, showing the electrochemical change of lithium during intercalation/deintercalation into/from  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder.

Referring to FIG. 6, a 0.25 V charging step (b) and a 0.05 V charging step (c) were performed at an initial state (a), lithium intercalation was performed, and then a 1.2 V discharging step (d) was performed, followed by lithium deintercalation. The  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  crystallinity was still maintained. Even after 100 cycles of these steps (e), no change in the diffraction pattern was observed.

In known tin-based intermetallic compounds that have been reported so far, a phase change occurs during lithium intercalation, so that a counter metal relative to tin (Sn) is separated by diffusion of lithium ions, and the lithium ions react with tin (Sn) to form a lithium-tin (Li-Sn) alloy phase. The tin and counter metal formed by the reaction are very small grains and are uniformly distributed, exhibiting improved cycle characteristics relative to tin and the counter metal of tin. However, the tin-based intermetallic compound undergoes aggregation of tin due to repetition of intercalation and deintercalation of lithium ions, causing severe mechanical damage of active materials due to a change in volume, like in metallic tin, thereby degrading cycle characteristics.

On the other hand, in the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  structure of the present invention as shown in FIG. 6, a peak corresponding to tin (Sn) is not observed even during intercalation of lithium, which means that no phase change occurs, unlike in the conventional tin-based intermetallic compounds, but the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  crystallinity is maintained, thereby greatly improving cycle characteristics.

The  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetallic compound, as shown in FIG. 5, has a capacity per weight of approximately 100 mAh/g, which is not suitable to be employed as an anode active material of a bulk-type battery. However, since the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetallic compound has a large density, i.e.,  $8.42 \text{ g/cm}^3$ , it can be suitably used as an anode active material in view of good cycle characteristics for a thin film battery in which a capacity per volume is quite an important factor. Also, as shown in FIG. 3, since there is little change in lattice constant due to lithium intercalation/deintercalation, it is

presumed that a change in volume is not so big during lithium intercalation, which means that the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetallic compound can be suitably used as the anode material of a thin film battery necessitating high mechanical stability between an electrode and an electrolyte and between an electrode and a current collector.

## Embodiment 2

A  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  thin film was deposited by e-beam evaporation and ion beam assisted deposition (IBAD) using the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder prepared in Embodiment 1 as an evaporation source.

FIG. 7 shows X-ray diffraction analysis results of a thin film deposited using the e-beam evaporation and IBAD. Evacuation was performed from an initial vacuum state to  $2 \times 10^{-6}$  torr and argon gas was induced to maintain an operating pressure of  $2 \times 10^{-5}$  torr by using the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder prepared by the method in the Embodiment 1. An e-beam acceleration voltage of 5.7 kV and an e-beam current of 20 mA were applied to the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder prepared in the above-described manner for 10 minutes and 20 minutes, respectively for deposition of thin films having thicknesses of 640 Å (FIG. 7A) and 920 Å (FIG. 7B). Under these conditions, the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder was deposited with an argon ion acceleration voltage of 100 keV and an ion beam current of 20 mA to prepare a thin film having a thickness of 1500 Å.

Referring to FIG. 7, when the time of deposition by e-beam evaporation is increased or ion beams are irradiated onto a substrate, a diffraction peak is observed around a diffraction angle of  $30^\circ$ , which is presumably derived from NiSn which is a metastable phase.

FIG. 8 shows charging/discharging cycle characteristics of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  anode film prepared by the above-described process.

Referring to FIG. 8, the plot (a) is for the case of irradiating e-beam for 10 minutes and the plot (b) is for the case of irradiating e-beam for 20 minutes. In the case indicated by the plot (b), the crystallinity and cycle characteristic are better than in the case indicated by the plot (a). However, the cycle characteristic of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  anode film is still poorer than that of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder having good crystallinity.



These results show that use of the stoichiometrical  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder as an evaporation source makes it difficult to control the composition of the deposited thin film.

On the other hand, as shown in FIG. 7(c), deposition using IBAD can appropriately controls conditions of accelerated ion beam irradiation to increase the mobility and reactivity of atoms while colliding the atoms deposited on the target, thereby preparing a crystalline  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  thin film even at room temperature.

As described above, in the case of using stoichiometrical  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  powder as an evaporation source, vapor pressures and volatility degrees of nickel and tin are different, which makes it quite difficult to attain a thin film having the same composition as that of the evaporation source. To solve this problem, there has been made an attempt to facilitate control of the compositions of tin and nickel by co-fusing e-beams using tin and nickel as evaporation sources, respectively. Here, accelerated argon (Ar) ions are irradiated onto a substrate simultaneously with the Sn and Ni evaporation sources, thereby increasing the mobility of deposited atoms or changing the surface state of the thin film. The composition of the thin film can be varied by adjusting the flux of e-beam. The crystallinity and fine structure of the deposited thin film can be adjusted by varying the flux and acceleration voltage of Ar ions.

First, an initial vacuum state is turned into an evacuated state up to  $2 \times 10^{-6}$  torr and argon gas was induced to maintain an operating pressure of  $2 \times 10^{-5}$  torr. Thereafter, under the condition of an e-beam acceleration voltage of 5.7 kV, e-beam currents of 110 mA and 75 mA were applied to tin and nickel, respectively, for deposition of a thin film having a thickness of 950 Å. FIG. 9 (b) shows the X-ray diffraction analysis result for the thus-prepared thin film, whereas FIG. 9 (a) shows the X-ray diffraction analysis result for a Si/SiO<sub>2</sub> substrate. As shown in FIG. 9 (b), a diffraction peak is observed around a diffraction angle of 28°, from which the thin film is determined as a  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  thin film.

FIG. 10 represents charging/discharging cycle characteristics of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  anode thin film prepared by the above-described process. Here, the cycle

characteristics were evaluated by performing charging and discharging on lithium at a constant current of  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  within the range of measured potential of 0 to 1.2 V.

As shown in FIG. 10, the capacities of the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  anode thin film are maintained at lower levels, which is because it has a very low electrochemically activity.

5        However, as described above, the  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  thin film can be deposited even at room temperature by varying the composition, crystallinity and fine structure of the thin film such that the flux of e-beams and the flux and acceleration voltage of Ar ions are varied.

#### 10    [Effect of the Invention]

      The cycle characteristics of the anode thin film according to the present invention can be remarkably improved by suppressing dilation and shrinkage of tin during charging/discharging steps. Therefore, use of the anode thin film according to the present invention can greatly improve the chemical, mechanical stability of the interface  
15    between an electrode and an electrolyte, thereby preparing a lithium secondary battery having improved life characteristics.

What is claimed is:

1. An anode thin film for a lithium secondary battery having a current collector and an anode active material layer formed thereon, wherein the anode active material layer contains an intermetallic compound of tin (Sn) and nickel (Ni).

5

3. A method of preparing an anode thin film of claim 1 by mosaic-sputtering tin (Sn) and metallic nickel (Ni).

10

4. A method of preparing an anode thin film of claim 1 by co-sputtering tin (Sn) and metallic nickel (Ni).

5. A method of preparing an anode thin film of claim 1 by sputtering a single target containing tin (Sn) and metallic nickel (Ni).

15

6. A method of preparing an anode thin film of claim 1 by forming an intermetallic compound evaporation source of tin (Sn) and metallic nickel (Ni) by a mechanical alloying method and depositing the intermetallic compound evaporation source by at least selected from the group consisting of e-beam evaporation and ion beam assisted deposition (IBAD).

20

8. The lithium secondary battery employing an anode thin film of claim 1.

9. The lithium secondary battery of claim 8, wherein the battery is a thin film battery.

25

FIG. 1

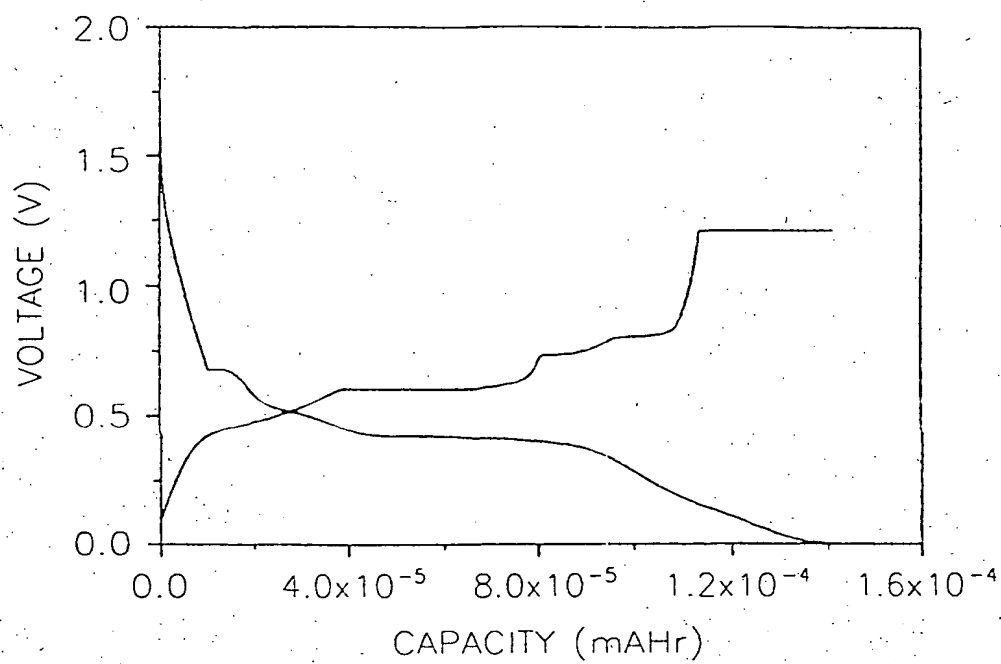


FIG. 2

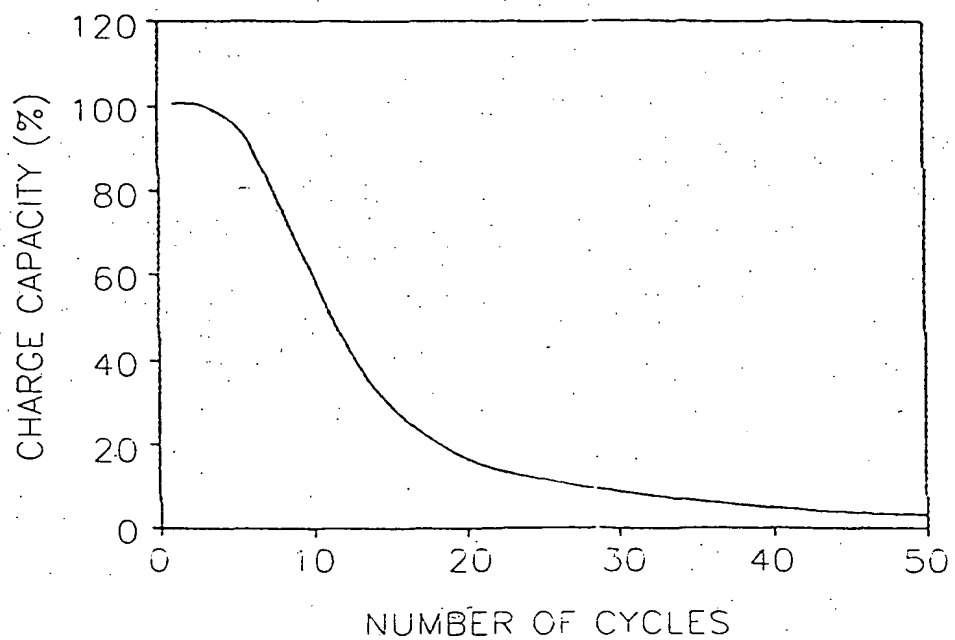


FIG. 3

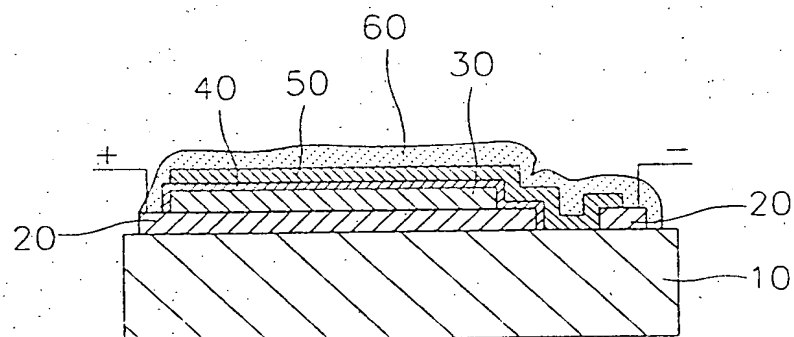


FIG. 4

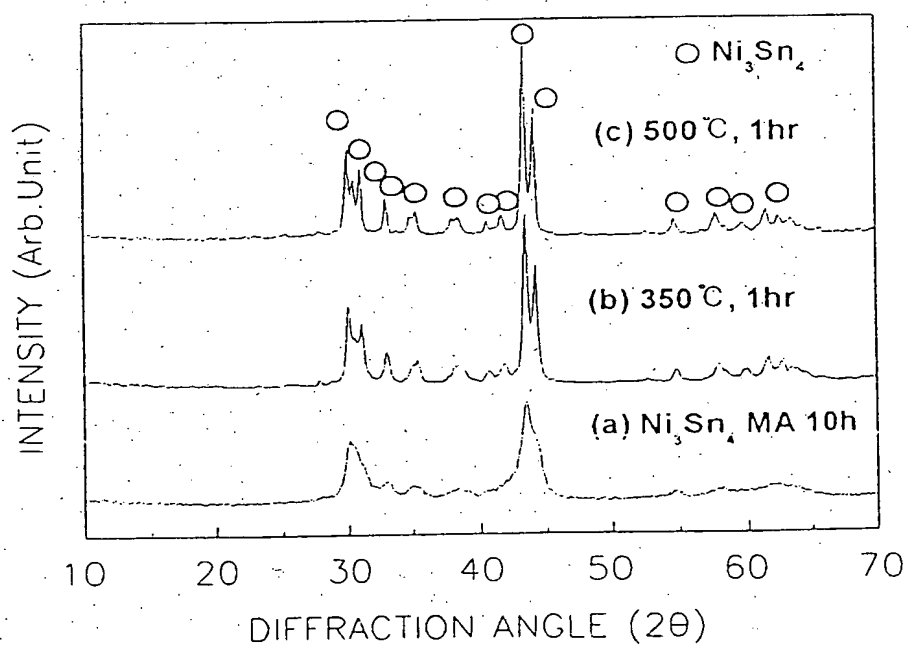


FIG. 5

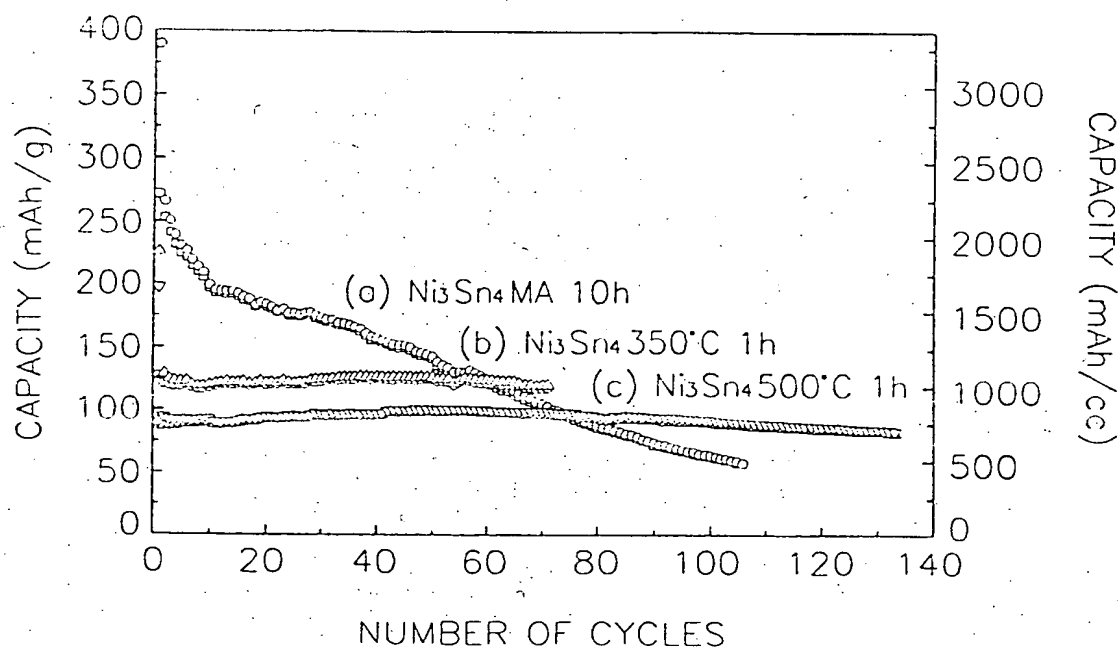


FIG. 6

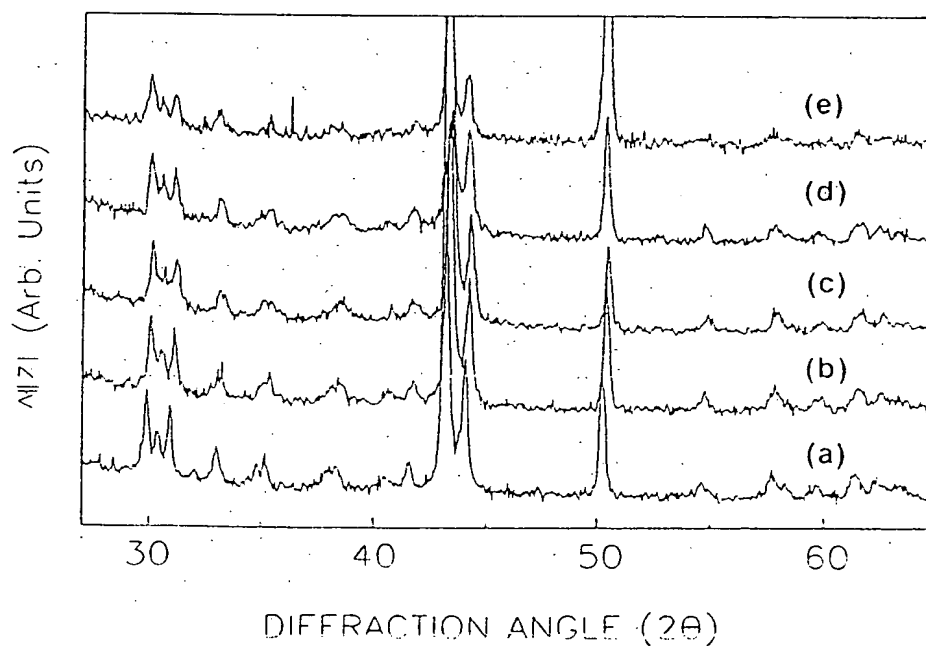


FIG. 7

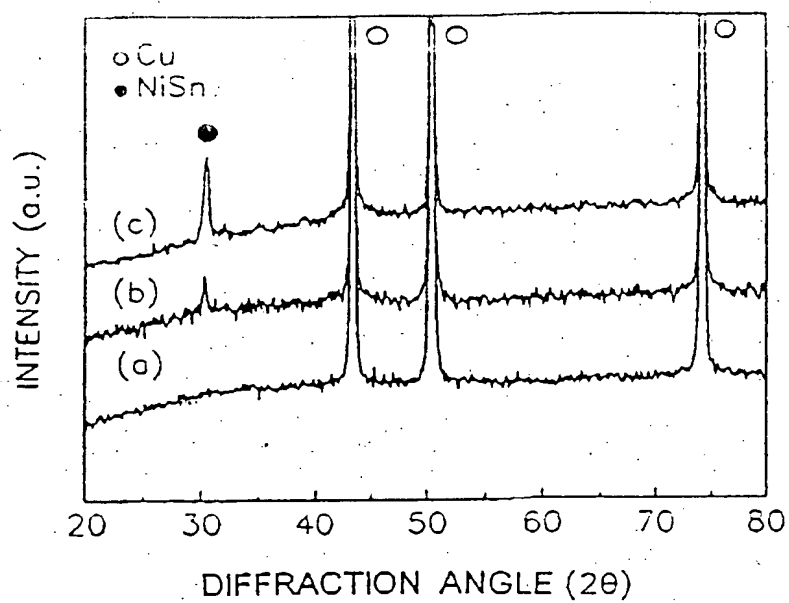


FIG. 8

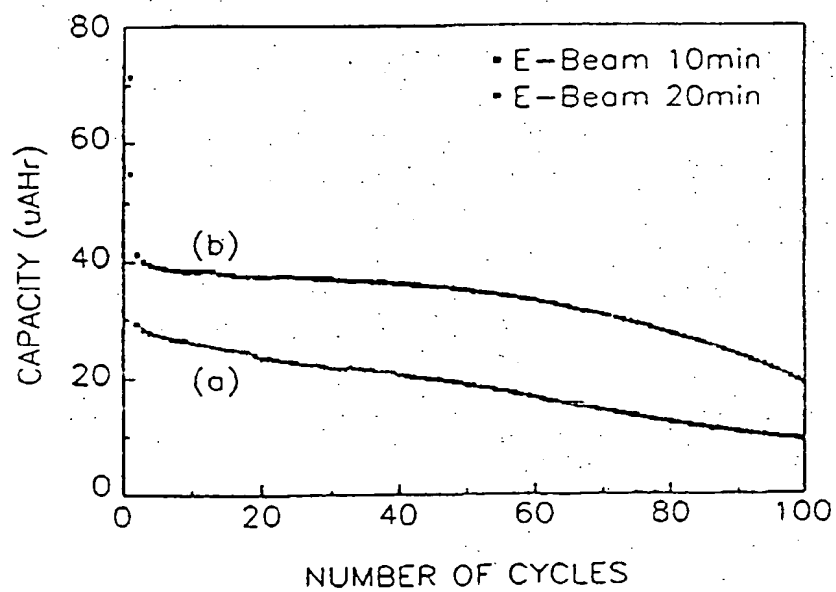


FIG. 9

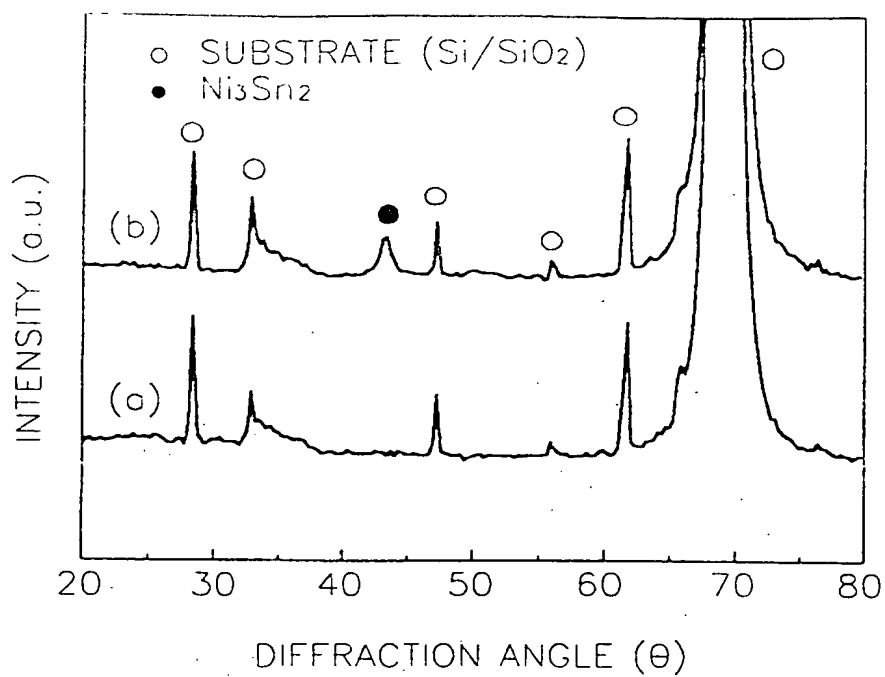
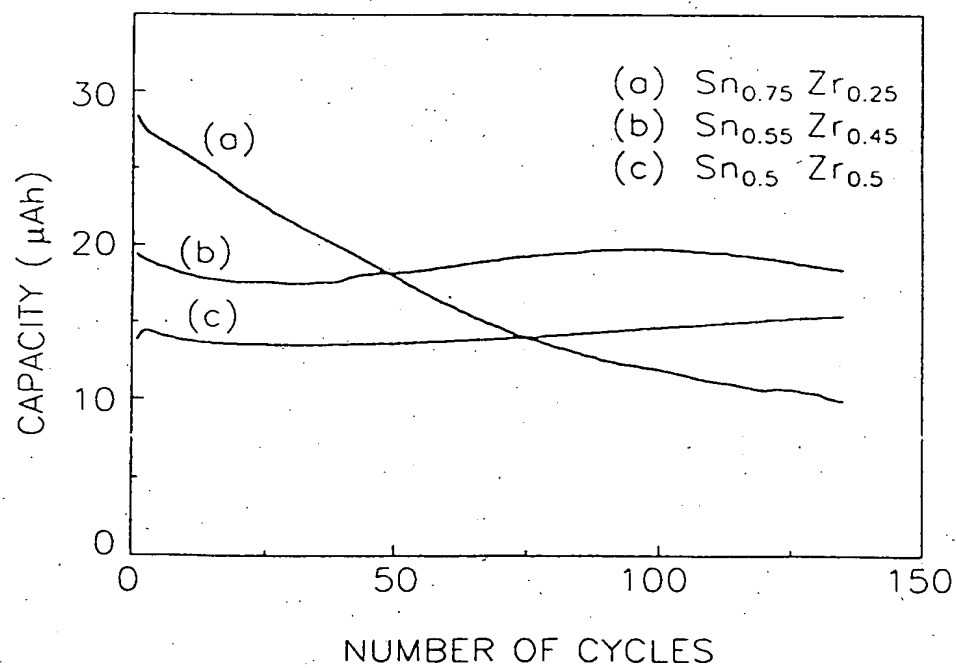


FIG. 10





(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7  
H01M 10/38

(11) 공개번호 특2003-0018399  
(43) 공개일자 2003년03월06일

(21) 출원번호 10-2001-0052111  
(22) 출원일자 2001년08월28일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사  
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 박영신  
경기도수원시팔달구영통동황골마을벽산아파트225동501호  
오주열  
서울특별시강남구일원동샘터마을현대아파트110동906호  
이성만  
강원도춘천시퇴계동그린타운아파트108동201호  
백홍구  
서울특별시강남구압구정동현대아파트95동202호

(74) 대리인 이영필  
이해영

심사청구 : 있음

(54) 리튬 2차 전지용 음극 박막 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막을 제공한다. 이 때 상기 음극 활물질 층은 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하며, 그 중에서도 특히  $Ni_3Sn_4$  인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 주석의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 크게 향상할 수 있다. 따라서, 이 박막 음극을 채용하면, 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성이 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

대표도

도 6

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 종래기술에 따른 리튬 주석 합금의 충방전 사이클 전압 곡선도이고,  
 도 2는 종래기술에 의한 리튬 주석 음극 박막의 사이클 특성을 나타낸 도면이고,  
 도 3은 본 발명의 음극 박막을 채용하고 있는 리튬 박막 전지의 구조를 나타낸 단면도이고,  
 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$ 에 있어서, X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,  
 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$ 을 채용한 리튬 2차 전지에 있어서, 사이클 특성을 나타낸 도면이고,  
 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$ 을 채용한 리튬 2차 전지에 있어서, (a) 초기 상태, (b) 0.25V 충전 단계, (c) 0.05V 충전 단계, (d) 1.2V 방전 단계 및 (e) 100 사이클 후의  $Ni_3Sn_4$ 의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,  
 도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$  음극 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,  
 도 8은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$  음극 박막의 충방전 사이클 특성을 나타낸 도면이고,  
 도 9는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$  음극 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,  
 도 10은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$  음극 박막의 충방전 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

#### < 도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명 >

- 10... 기판 홀더 20... 집전체  
 30... 음극 40... 전해질  
 50... 캐소드 60... 보호막

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 2차전지용 음극 박막 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 상세하게는 집전체상에 형성되는 음극 활물질층 형성 재료로서 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물(intermetallic compound)을 사용함으로써 초기 비가역 용량이 감소되고 리튬의 삽입/제거에 따른 주석의 응집 문제점이 향상되어 충방전 사이클 특성이 개선된 리튬 2차 전지의 음극 박막에 관한 것이다.

유기 전해액(organic electrolyte) 내에서 리튬 금속은 열역학적으로 불안정하고 소위 SEI(Solid Electrolyte Interface)라고 일컬어지는 얇은 표면 피막으로 덮혀져 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 리튬 금속의 불안정성은 음극 형성 물질로서 리튬 금속을 사용하는 경우, 사이클이 반복됨에 따라 리튬 금속이 수지상 결정(dendrite) 성장을 하게 되어 안정성이 저하되는 문제점이 있다.

리튬 이온 전지에서는 음극 형성 재료로서 흑연계 소재를 사용하며 이로써 안정성과 높은 용량 유지 특성을 확보할 수 있었다. 이와 같은 흑연계 소재를 채용한 흑연 음극은 리튬 이온의 충전 삽입 반응을 통하여 리튬을 가역적으로 저장/제거하는 것이 가능한데, 저장된 리튬 이온은 금속 상태가 아니므로 수지상 결정 성장 등과 같이 전지의 안정성에 악영향을 미치는 요소들을 배제할 수 있었다.

그러나, 흑연 음극은 리튬 금속 음극에 비하여 에너지 밀도가 약 10%에 불과하다. 이와 같이 에너지 밀도가 작다는 문제점을 해결하기 위하여 흑연에 비하여 향상된 용량 특성을 나타내는 음극 재료로서 무질서한 탄소 재료(Disordered Carbon), 질화물(nitride), 산화물(oxide) 등이 제안되었다.

주석 산화물로 대표되는 산화물계 음극은 1996년 일본 후지사(US 5618641 Y. Idota et al. ; Idota et al., " Tin-Based Amorphous Oxide: A High Capacity Lithium-Ion Storage material", Science, 276 (1997) 1395-1397)에 의해 처음 발표된 물질로 충방전 용량이 흑연계 소재에 비해 2배 정도 크며 전위 특성 또한 기존의 대체 물질로 연구되던 재료들에 비해 비교적 좋아 많은 연구가 진행되었다.

산화물계 음극은 주석 산화물 ( $\text{SnO}$  또는  $\text{SnO}_2$ ), 납 산화물 ( $\text{PbO}$ ), 실리콘 산화물 ( $\text{SiO}$ ) 등과 같이 일반적으로 리튬과 합금이 가능한 금속의 산화물로 구성된다. 이와 같은 산화물계 음극 형성 물질은 음극 활물질 전구체(anode active material precursor) 역할을 하여 리튬 이온이 금속 격자 내에 확산됨에 따라 산소 이온과 금속 이온의 분리가 일어나며 삽입된 리튬과 산소 이온의 반응을 통해 금속의 격자 내 석출이 일어난다. 이때 충방전이 가능한 활물질은 실제로 금속 산화물이 아니라 상술한 바와 같이 석출된 금속이다.

음극 형성 물질로서 주석 산화물을 사용하는 경우, 주석 금속과 리튬의 합금화 반응을 통하여 리튬의 저장 및 제거가 가능한 것으로 알려져 있다.

상기 주석 산화물 등과 같은 산화물로 된 산화물계 음극 물질은 리튬 합금 물질의 경우와 비교하여 싸이클 특성이 보다 우수한데, 그 이유는 하기 2가지로 설명할 수 있다.

첫째, 리튬 이온이 금속 격자 내에 확산됨에 따라 주석과 같이 리튬과 합금 형성이 가능한 금속이 석출된다. 그런데, 이 금속은 크기가 매우 작아서 부피 변화에 따른 활물질의 기계적 손실이 최소화될 수 있기 때문이다.

둘째, 초기 리튬 저장시 금속의 석출과 동시에 생성되는 리튬과 산소 이온간의 반응물인 리튬 산화물( $\text{Li}_2\text{O}$ )이 매우 고르게 분산되어 있어 부피 변화에 따른 활물질의 손상을 억제할 수 있기 때문이다.

그러나 산화물계 음극은 첫번째 충방전 과정에서 필수적으로 발생하는 리튬 이온과 산소간의 반응물인 리튬 산화물 형성 반응에 의하여 매우 큰 초기 비가역 용량을 보이며 이로 인하여 과량의 캐소드 활물질이 요구되므로 실용화에 걸림돌이 되고 있다.

이에 산화물계 음극의 높은 용량 및 우수한 싸이클 특성을 유지하면서 초기 비가역 용량을 줄이기 위하여 금속간 화합물(US 6203944 Electrode for a lithium battery, Robert L. Turner et al. ; Mao et al., " Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries", J. Electrochem. Soc., 146(2) (1999) 405-413 ; Beaulieu et al. " The reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying", J. Electrochem. Soc., 147(9) (2000) 3237-3241 ; Kepler et al., "  $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $0 < x < 1$ ) : An Intermetallic Insertion Electrode for Rechargeable Lithium Batteries", Electrochem. Solid-State Lett., 2(7) (1999) 307-309)을 이용하거나 또는 나노 사이즈(Yang et al., " Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium Ion Batteries", Electrochem. Solid-State Lett., 2 (4) (1999) 161-163 ; Yang et al., " Ultrafine Sn and SnSb<sub>0.14</sub> Powders for Lithium Storage Materials in Lithium-Ion Batteries", J. Electrochem. Soc., 146(11) (1999) 4009-4013)의 금속 분말을 사용하는 방법이 제안되었다.

전자 방법에 대하여 보다 구체적으로 설명하면,  $\text{Sn}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  등과 같은 주석계 금속간 화합물은 리튬과 합금을 형성하지 않는 금속과, 리튬과의 반응성이 있는 금속사이의 금속간 화합물로 구성되며, 주석 산화물과 달리 초기 리튬 이온의 금속 격자내 확산에 의하여 리튬 산화물( $\text{Li}_2\text{O}$ ) 형성 반응과 같은 비가역 반응이 존재하지 않으므로 초기 비가역 용량을 감소시킬 수 있었다.

그러나, 이러한 주석계 금속간 화합물은 반복적인 리튬 이온의 삽입과 탈리에 따라 주석의 응집이 일어나 주석 금속과 마찬가지로 부피 변화에 의한 활물질의 기계적 손상이 심화되어 사이클 특성이 현저하게 저하된다.

상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 음극 형성 물질로서 기계적 합금화(mechanical alloying)법에 따라 제조된 리튬의 삽입/탈리가 가능한 활성상(active phase) 물질과 리튬과의 반응이 일어나지 않는 비활성상(inactive phase) 물질로 된 복합 재료를 사용하는 방법이 시도되었다.

상기 활성상 물질과 비활성상 물질로 된 복합재료의 구체적인 예로서,  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  (활성상)(active phase)과  $\text{SnFe}_{13}\text{C}$  (비활성상)(inactive phase)으로 된 복합재료가 있다. 그런데 이 복합재료들은 미세 구조를 갖고 있고, 비활성상 물질을 첨가함으로써 사이클 특성은 향상되었고 부피당 에너지밀도는 크지만, 중량당 에너지밀도가 200mAh/g 미만으로 매우 작다는 문제점이 있다.

한편, 리튬 주석 합금은 도 1에 도시된 바와 같이 리튬 전극에 대하여 0.7V 이하의 비교적 낮은 작동 전압을 갖고 있고, 리튬 주석 합금  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 은 단위중량당 용량이 약 790mAh/g으로서 리튬 흑연 화합물  $\text{LiC}_6$ 의 경우(342mAh/g)보다 에너지 밀도가 높다.

그런데 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 리튬 주석 합금에 있어서, 리튬이 삽입/탈리됨에 따라 주석이 응집되고 응집된 주석의 부피 변화량 차이가 심해서 주석의 표면과 내부에 크랙이 발생하고 결국에는 집전체와의 전기적 접촉을 잃어서 사이클 특성이 열화되는 문제점이 있다. 이와 같이 사이클 특성이 열화되는 것은 첨부된 도 2로부터 확인할 수 있다.

도 2를 참조하면, 리튬-주석 합금 박막 음극 박막을  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류로 0-1.2V까지 충전 및 방전할 경우 초기 충전용량이 약 5사이클 이후부터 급격하게 감소하기 시작하여 20 사이클 이후에는 초기 충전용량이 거의 없어지므로 사이클 수명이 저하된다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 리튬의 삽입 및 탈리에 따른 주석의 응집 문제점이 개선된 리튬 2차 전지용 음극 박막 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 음극 박막을 채용함으로써 충방전 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이,

주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막을 제공한다.

상기 주석과 니켈의 금속간 화합물은 특히  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 인 것이 바람직하다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는 주석과 니켈 금속을 모자이크 스퍼터링하는 방법, 주석과 니켈 금속을 동시에 스퍼터링하는 방법, 주석과 니켈 금속 함유 타겟을 스퍼터링하는 방법에 의하여 상기 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법에 의하여 이루어진다.

또한, 본 발명의 두번째 기술적 과제는 주석과 니켈 금속을 기계적 합금화법에 의하여 대응하는 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 형성한 다음,

상기 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 이용하여 전자선 증발(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조증착(ion beam assisted deposition: IBAD)방식에 따라 증착함으로써 상기 음극을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조 방법에 의하여 이루어진다.

본 발명의 세번째 기술적 과제는 상기 음극을 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지에 의하여 이루어진다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 의하면, 상기 리튬 2차 전지는 특히 리튬 박막 전지인 것이 바람직하다.

리튬-주석 합금은 리튬 전극에 대해 0~0.7V 정도의 비교적 낮은 작동 전압을 가지며, 리튬-주석 합금(Li<sub>4.4</sub>Sn: 790 mAh/g)의 경우 리튬 흑연(LiC<sub>6</sub>): 342 mAh/g) 음극보다 높은 에너지밀도를 가진다. 그런데, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 리튬-주석 합금에 있어서, 리튬이 삽입/탈리됨에 따라 주석이 응집되고, 응집된 주석의 부피 변화량이 차이가 심해서 주석의 표면과 내부에 크랙(crack)이 발생하고, 결국에는 집전체(current collector)와의 전기적 접촉을 잃어서 사이클 특성의 열화를 일으킨다는 문제점이 있다.

본 발명에서는 이와 같은 주석이 갖고 있는 단점 즉, 주석의 부피 팽창에 따른 응력을 완화시키기 위해 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물을 사용함으로써 구조적 안정성을 향상시켜 사이클 특성을 향상시키는데 그 특징이 있다.

여기서 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물(Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>)은 종래의 리튬-주석 합금과 달리 리튬과의 반응 활발질인 주석과 리튬과의 반응성이 없는 니켈 금속 간의 화합물로 산화물의 산소 이온과 같이 격자 내로 확산되어 들어온 리튬 이온과의 화합물 형성 반응이 일어나지 않음으로써 초기 비가역 용량이 거의 없게 된다.

이때 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물 박막을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않으나 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

상술한 주석과 니켈 금속간 화합물 박막을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 하기 방법들을 사용할 수 있다.

첫번째 방법은 주석과, 니켈 금속을 동시 스퍼터링(Co-sputtering)법에 의하여 증착하는 방법이다.

이 방법에 의하면 주석 타겟과 니켈 금속 타겟을 별도로 준비하고, 이를 동시에 스퍼터링하여 증착한다. 이와 같이 동시 스퍼터링법에 따라 주석-니켈 금속 금속간 화합물 단일층을 형성하고 단일층내에서의 주석과 니켈 금속의 함량은 주석 타겟 및 니켈 금속 타겟에 인가되는 에너지원 전력을 소정범위로 제어함으로써 조절가능하다.

두번째 방법은 주석과 니켈 금속을 모자이크 스퍼터링하는 방법이 있다. 이 방법에 의하면 주석 타겟과 니켈 금속 타겟을 서로 대칭성을 갖도록 배치하여 스퍼터링하며, 주석과 금속의 조성은 금속 타겟의 숫자를 제어함으로써 조절가능하다.

세번째 방법은, 먼저 주석-니켈 금속 합금 타겟을 만들고 이를 이용하여 스퍼터링하는 방법이다, 여기에서 주석과 니켈의 금속간 화합물 박막의 조성은 주석 니켈 금속 합금 타겟에서의 주석과 니켈 금속의 혼합비로 조절가능하다.

네번째 방법은, 전자선 증발법(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조 증착법을 이용한 방법이다.

먼저 주석과 니켈 금속 분말을 이용하여 기계적 합금화(mechanical alloying) 법에 따라 이에 대응하는 주석-니켈 금속간 화합물 증착원(evaporation source)을 제조한다.

그 후, 상기 증착원을 이용하여 이를 전자선 증발법(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition: IBAD)에 따라 증착하여 주석-니켈 금속간 화합물 박막을 제조한다. 이 때 주석-니켈 금속간 화합물 증착원에 아르곤 이온을 가속시킴으로써 금속 원자들의 이동도를 증가시키거나 주석 금속 박막의 표면 상태를 변

화시킬 수 있다. 그리고 금속-니켈 금속간 화합물 박막의 조성은 전자빔의 전자 유량을 조절하여 변화시킬 수 있으며 증착된 박막의 결정성 및 미세구조는 아르곤 이온의 유량 및 가속전압을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

상기 주석-니켈 금속간 화합물로는  $Ni_3Sn_4$  인 것이 구조적 안정성 면에서 특히 바람직하다. 상기 금속간 화합물  $Ni_3Sn_4$  는 종래의 리튬-주석 합금과는 달리, 리튬과의 반응 활발질인 주석과, 리튬과의 반응성이 없는 니켈 금속간의 화합물로서 산화물의 산소 이온과 같이 금속 격자내로 확산되어 들어오는 리튬 이온과의 화합물 형성 반응이 일어나지 않으므로 초기 비가역 용량이 거의 없어지게 된다.

상기  $Ni_3Sn_4$  금속간 화합물을 이용하여 박막을 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 주석과 니켈을 기계적 합금화법에 의하여 주석 니켈 금속간 화합물  $Ni_3Sn_4$  증착원을 만든다. 여기서 기계적 합금화법에 따라  $Ni_3Sn_4$  증착원을 제조하는 과정을 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

주석과 니켈을 소정 혼합 물비로 혼합한 다음, 이를 소정 입자 이하로 분쇄하고, 이를 열처리함으로써  $Ni_3Sn_4$  증착원이 얻어진다. 이때 열처리 온도는  $Ni_3Sn_4$  결정성과 밀접한 관련이 있고,  $300^{\circ}C$  내지  $550^{\circ}C$  인 것이 바람직하다. 만약 열처리 온도가  $300^{\circ}C$  이하인 경우에는  $Ni_3Sn_4$  의 결정성이 약하여 증방전 과정에서  $Ni_3Sn_4$  결정 구조를 유지하지 못하여 사이클 특성이 저하되는 문제점이 있고, 상기 범위 이상인 경우에는 열처리 과정 중에 입자(grain)의 크기가 증가하여 리튬 삽입/탈리 과정의 호스트로 작용할 수 있는 결정립계(grain boundary)의 분율이 감소하여 용량이 저하되는 문제점이 있다.

그 후, 상기  $Ni_3Sn_4$  증착원을 이용하여 전자선 증발법(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition: IBAD)을 이용하여 주석 니켈 금속간 화합물  $Ni_3Sn_4$  박막을 만든다.

도 3은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 리튬 박막 전지의 구조를 나타낸 단면도이다.

이를 참조하면, 박막 전지는 기본적으로 기판 홀더(10)에 백금으로 이루어진 집전체(20)가 배치되며, 상기 집전체(20)상에 캐소드(50), 전해질(40) 및 애노드(30)가 박막 형태로 순차적으로 적층된 구조를 구비하고 있다. 그리고 상기 애노드(30)의 상부에는 박막 전지의 내부와 외부를 차단하여 보호하기 위한 보호막(60)이 증착되어 있다.

이와 같은 구조를 갖는 박막 전지에서 상기 캐소드(50)는 리튬코발트산화물( $LiCoO_2$ ), 리튬망간화물( $LiMn_2O_4$ ), 리튬니켈산화물( $LiNiO_2$ ) 등과 같은 리튬 복합 산화물을 포함하고 있고, 전해질(40)은 리튬 이온 전도성 물질인 Lipon으로 이루어져 있고, 상기 보호막(60)은 패릴렌(Parylene)으로 이루어져 있다. 여기서 Lipon은 리튬 포스포러스 옥시 나이트라이드(lithium phosphorus oxynitride)를 나타낸다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

주석(Sn)과 니켈(Ni) 분말을 몰 비율 4:3으로 혼합한 후 하기 기계적 합금화법에 의하여 주석-니켈 금속간 화합물  $Ni_3Sn_4$  를 제조하였다.

주석과 니켈 분말을 4:3 몰 비로 칭량한 다음, 마노 유발(agate mortar)에서 잘 혼합하고 이를 진동형 볼 밀을 사용하여 약 750rpm의 회전속도로 10시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링이 끝난 후,  $350^{\circ}C$  및  $500^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리하여  $Ni_3Sn_4$  금속간 화합물을 제조하였으며, 상기  $Ni_3Sn_4$  의 X선 회절 분석 결과는 도 4에 나타난 바와 같다. 도 4의 (a)를 참조하여, 주석과 니켈 분말 혼합물을 10시간 동안 기계적 밀링(mechanical milling) 하는 경우, 기계적 합금화법으로 합성된 물질은 출발 물질인 주석과 니켈은 존재하지 않고  $Ni_3Sn_4$  만이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 도 4의 (b) 및 (c)에서 알 수 있듯이, 열처리 온도가  $350^{\circ}C$ ,  $500^{\circ}C$ 로 증가하면서  $Ni_3Sn_4$  의 결정성이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

한편, 상기 과정에 따라 얻어진  $Ni_3Sn_4$  화합물들의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 리튬 메탈을 상대 전극 및 기준 전극으로 하고, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매 중에 녹아 있는 1M  $LiPF_6$ 을 사용하여 리튬 2차 전지를 제조하였다. 상기 과정에 따라 제조된 리튬 2차 전지의 싸이클 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 5에 나타난 바와 같다. 여기서 싸이클 특성은 0.2 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 리튬에 대해 0~1.2V 구간에서 정전류 방식으로 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다.

도 5를 참조하여 볼 때,  $Ni_3Sn_4$  화합물의 결정성이 우수할수록 충방전 용량은 감소하지만 싸이클 특성이 매우 향상된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 상기  $Ni_3Sn_4$  분말들의 충방전 용량은 밀링 후 열처리에 따른 분말 내부의 결정입계(grain boundary)의 부피 분율과 비례하였으며, 반복적인 리튬의 삽입과 탈리 과정에서 결정성이 우수한  $Ni_3Sn_4$ 의 경우는 용량 감소가 나타나지 않았다. 이러한 사실로부터 볼 때,  $Ni_3Sn_4$ 의 결정입계로 리튬이 삽입/탈리되는 것으로 보인다. 이 때 리튬과  $NNi_3Sn_4$ 의 결정립(grain)들이 리튬 삽입의 호스트로 작용하여 부피 팽창을 억제하여 싸이클 특성이 우수하게 유지할 수 있는 것이다.

도 6은 주석과 니켈 분말을 10시간 동안 밀링한 후 500℃에서 1시간 동안 열처리하여 제조된  $Ni_3Sn_4$  분말에 있어서, 충방전 과정을 거친 경우의 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 이 X선 회절 분석 결과로부터  $Ni_3Sn_4$  분말에서 리튬이 전기화학적으로 삽입 및 탈리되는 과정에서의 구조 변화를 살펴볼 수 있다.

도 6을 참조하면, (a) 초기 상태에서 (b) 0.25V 충전 및 (c) 0.05V 충전하여 리튬을 삽입한 후 이를 다시 (d) 1.2V 방전을 실시하여 리튬을 탈리시킨 후에도  $Ni_3Sn_4$ 의 결정성을 유지하고 있으며, 위의 과정을 (e) 100회 반복한 후에도 어떠한 회절 패턴의 변화도 관찰되지 않았다.

현재까지 보고된 주석계 금속간 화합물에 있어서는 리튬이 삽입되면서 상 변화를 일으켜 리튬 이온의 확산에 의해 주석(Sn)과 상대 금속이 석출되고 리튬 이온은 주석과 반응하여 리튬-주석(Li-Sn) 합금 상을 형성한다. 이러한 반응에 의해 형성된 주석과 상대 금속이 매우 작은 크기로, 고르게 분포되어 주석 금속 대비 향상된 싸이클 특성을 보이나, 이러한 주석계 금속간 화합물은 반복적인 리튬 이온의 삽입과 탈리에 따라 주석의 응집이 일어나 주석 금속과 마찬가지로 부피 변화에 의한 활물질의 기계적 손상이 심화되어 싸이클 특성이 악화된다.

반면에 본 발명의  $Ni_3Sn_4$  구조에서는 도 6에서 보듯이 리튬의 삽입 과정에서도 주석(Sn)에 해당하는 피크가 관찰되지 않아 기존에 보고된 주석계 금속간 화합물에서 발생하는 상 변화가 일어나지 않고  $Ni_3Sn_4$  결정 구조가 유지되어 싸이클 특성이 매우 향상되게 된다는 것을 알 수 있었다.

상기  $Ni_3Sn_4$  금속간 화합물은 도 5에서 보듯이 중량당 용량이 약 100mAh/g 정도로 나타나 벌크형 전지의 음극 활물질로 적용하기에는 부적합하지만, 밀도(8.42 g/cm<sup>3</sup>)가 크기 때문에 부피당 용량이 중요시되는 박막 전지에 있어서는 싸이클 특성이 우수하다는 점을 고려하여 적합한 음극 활물질로 판단된다. 또한, 도 3에서 보듯이 리튬의 삽입과 탈리에 따른 격자 상수의 변화가 거의 없어 리튬의 삽입 과정에서의 부피 변화가 크지 않을 것으로 보여 전극/전해질 및 전극/집전체 박막과의 기계적 안정성이 강하게 요구되는 박막 전지의 음극 물질로 매우 적합한 것으로 나타났다.

## 실시예 2

상기 실시예 1에 따라 제조된  $Ni_3Sn_4$  분말을 증착원으로 사용하여 전자선 증발법(e-beam evaporation)과 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition, IBAD)으로  $Ni_3Sn_4$  박막을 증착하였다.

전자선 증발법 및 이온선 보조 증착법으로 증착한 박막의 X선 회절 분석 결과는 도 7에 나타난 바와 같다. 상기 방법으로 제조된  $Ni_3Sn_4$  분말을 사용하여 초기 진공을  $2 \times 10^{-6}$  torr까지 배기한 후 아르곤 가스를 유입하여 작업 압력을  $2 \times 10^{-5}$  torr로 유지하였다. 전자선 가속 전압 5.7kV 및 20mA의 전자선 전류를 10분과 20분 동안 조사하여 각각 640Å (도 7(a)) 및 920Å (도 7(b)) 두께의 박막을 증착하였다. 또한, 상기의 조건에서 아르곤 이온 가속 전압 100 keV, 이온선 전류 20 mA의 조건에서 20분 동안 증착하여 1500Å 두께의 박막을 제조하였다.

도 7을 참조하면, 전자선 증발 증착 시간이 길어지거나 이온선이 기판에 조사된 경우에 약 30° 부근에서 회절 피크가 관찰되었다. 이 회절 피크는 준안정상인  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ 으로부터 회절된 것으로 보인다.

상기 과정에 따라 제조된  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  음극 박막의 충방전 사이클 특성을 도 8에 나타내었다.

도 8을 참조하면, (a)는 전자선을 20분 조사한 경우에 대한 것이고, (b)는 전자선을 10분 조사한 경우에 대한 것으로서, (b)의 경우는 결정성이 보다 우수하며, 사이클 특성이 (a)의 경우보다 향상되었지만, 도 5의 결정성이 우수한  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  분말의 경우의 사이클 특성에는 미치지 못하였다. 이러한 결과로부터 화학양론적인 함량에 따른  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  분말을 증착원으로 사용할 경우에는 증착된 박막의 조성을 제어하기가 어려운 것으로 보인다.

반면에, 도 7의 (c)에서 보듯이 이온선 보조 증착(IBAD) 방법을 이용하여 증착하면 가속된 이온선 조사조건을 적절하게 제어하여 기판에 증착되는 원자들과 충돌하면서 원자들의 이동도 및 반응성을 증가시킴으로써 상온에서도 결정질의  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

상술한 바와 같은 화학양론적인 함량에 따른  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  분말을 증착원으로 사용할 경우 니켈과 주석의 증기압(vapor pressure) 및 휘발(volatility) 정도가 달라 증착원과 같은 조성의 박막을 얻기 힘든 문제점을 해결하기 위하여 주석(Sn)과 니켈(Ni)을 각각 증착원으로 사용하여 전자빔을 동시에 집속하여 증착함으로써 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 조성 제어를 보다 용이하게 하고자 하였다. 이 때 주석(Sn)과 니켈(Ni) 증착원에 동시에 아르곤(Ar) 이온을 가속시켜 기판에 조사함으로써 증착 원자들의 이동도를 증가시키거나 박막의 표면상태를 변화시킬 수 있으며, 박막의 조성은 전자빔의 전자 유량(flux)을 조절하여 변화시킬 수 있으며, 증착된 박막의 결정성 및 미세구조는 아르곤(Ar) 이온의 유량(flux)과 가속 전압을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

먼저 초기 진공을  $2 \times 10^{-6}$  torr 까지 배기한 후 아르곤 가스를 유입하여 작업 압력을  $2 \times 10^{-5}$  torr로 유지하였다. 그 후 전자선 가속 전압 5.7kV의 조건에서 주석 및 니켈에 전자선 전류를 각각 약 110mA 및 75mA를 인가하여 두께 약 950 Å의 박막을 증착하였다. 상기 과정에 따라 제조된 박막의 X선 회절 분석 결과는 도 9의 (b)와 같고, 도 9의 (a)는 S i/SiO<sub>2</sub> 기판에 대한 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 9의 (b)에서 보듯이 약 28° 부근에서 회절 피크가 관찰되었는데, 이로부터 상기 박막은  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  박막으로 판단된다.

그리고 상기 과정에 따라 제조된 박막의 충방전 사이클 시험 결과를 도 10에 나타내었다. 여기서 사이클 특성은 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0~1.2V 구간에서 정전류 방식으로 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다.

도 10으로부터 알 수 있듯이, 매우 작은 용량을 나타내고 있는데 이는  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  결정질의 음극이 전기화학적으로 활성이 매우 작기 때문이다.

그러나, 상술한 바와 같이 전자빔의 유량(flux) 및 아르곤(Ar) 이온의 유량(flux)과 가속 전압을 변화시킴으로써 박막의 조성, 결정성 및 미세구조를 변화시킨다면 상온에서  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  박막을 증착할 수 있음을 보여 주고 있다.

#### 발명의 효과

본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 주석의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 음극 박막을 채용하면 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이,



주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물이  $Ni_3Sn_4$  인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

청구항 3.

주석과 니켈 금속을 모자이크 스퍼터링하여 제1항 내지 제2항중 어느 한 항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법.

청구항 4.

주석과 니켈 금속을 동시에 스퍼터링하여 제1항 내지 제2항중 어느 한 항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법.

청구항 5.

주석과 니켈 금속 함유 타겟을 스퍼터링하여 제1항 내지 제2항중 어느 한 항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법.

청구항 6.

주석과 니켈 금속을 기계적 합금화법에 의하여 대응하는 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 형성한 다음, 상기 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 이용하여 전자선 증발(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조증착(ion beam assisted deposition: IBAD)방식에 따라 증착함으로써 제1항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물은  $Ni_3Sn_4$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법.

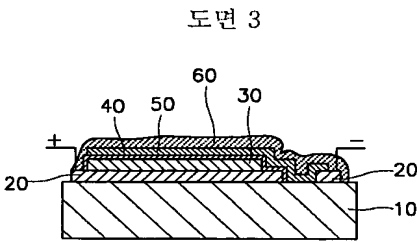
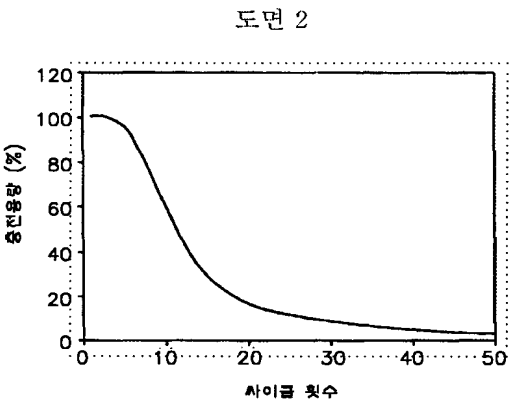
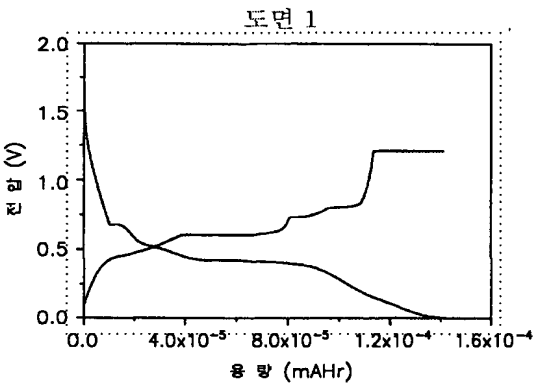
청구항 8.

제1항 내지 제2항중 어느 한 항에 따른 음극 박막을 채용하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

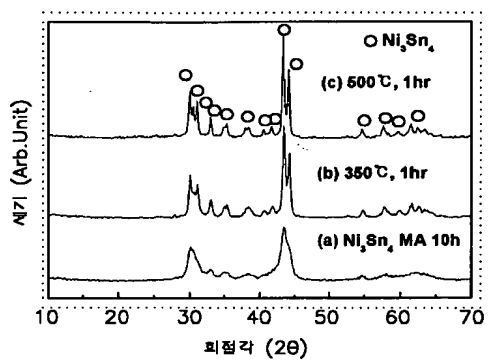
청구항 9.

제8항에 있어서, 박막 전지 형태인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

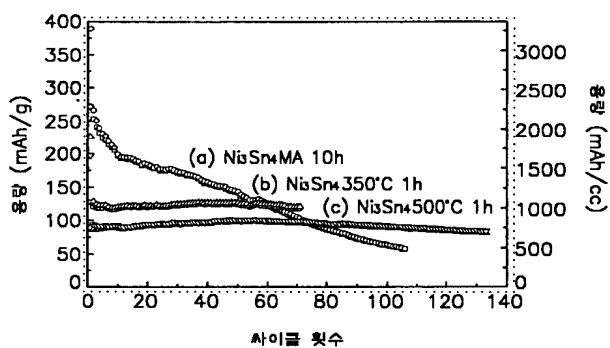
도면



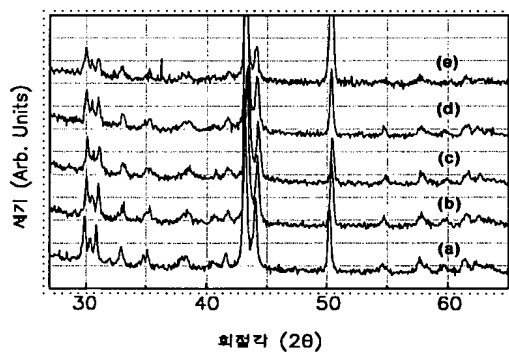
도면 4



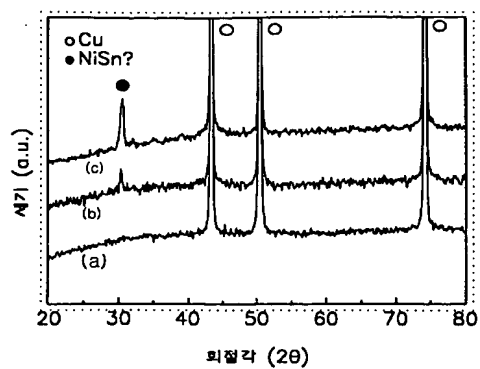
도면 5



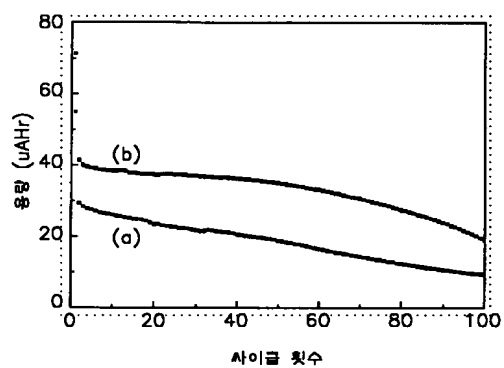
도면 6



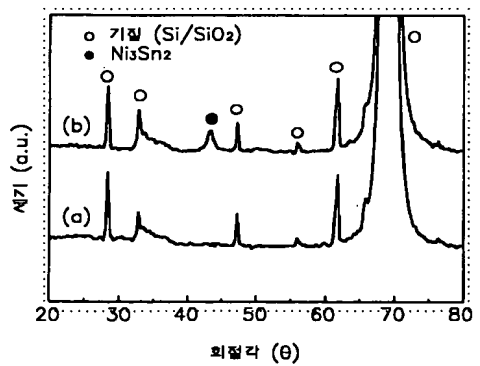
도면 7



도면 8



도면 9



도면 10

